

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-255754
(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.CI. C08G 18/52
C09D 7/06
C09D175/04

(21)Application number : 08-093463 (71)Applicant : TORAY THIOKOL CO LTD
(22)Date of filing : 22.03.1996 (72)Inventor : ECHIGOYA KOJU
SAITO MIDORI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable compsn. which is free from residual surface tack when cured by compounding a thiolated polymer, a polyisocyanate, and a levelling agent and/or an antifoaming agent for a coating material.

SOLUTION: 100 pts.wt. polymer having a number-average mol.wt. of 600-200,000 and at least two thiol groups in the molecule is compounded with a polyisocyanate as the curative in a molar ratio of the isocyanate groups to the thiol group of the polymer of 0.5-4.0 and then compounded with 0.01-5 pts.wt. levelling agent and/or antifoaming agent for a coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255754

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/52	NEH		C 08 G 18/52	NEH
C 09 D 7/06	PSM		C 09 D 7/06	PSM
175/04	PHP		175/04	PHP

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全5頁)

(21)出願番号	特願平8-93463	(71)出願人	000219325 東レチオコール株式会社 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビ ル
(22)出願日	平成8年(1996)3月22日	(72)発明者	越後谷 幸樹 千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコ ール株式会社千葉工場内
		(72)発明者	斎藤 緑 千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコ ール株式会社千葉工場内
		(74)代理人	弁理士 香川 幹雄

(54)【発明の名称】 硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化物表面における残存タックの少ない、建築用シーリング材として有用な硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 硬化剤として1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(c) (1) 塗料用レベリング剤及び/又は

(2) 塗料用消泡剤から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 硬化剤として1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(c) (1) 塗料用レベリング剤及び/又は(2) 塗料用消泡剤から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項2】請求項1に記載の硬化型組成物において、前記(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に(A)- $(R_1O)_n$ - (但し、 R_1 は炭素数2~4のアルキレン基、 n は6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、(イ)- $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)_n$ - 及び- $(CH_2CH(OH)CH_2-S_x)_n$ - (但し、 x は1~5の整数である。)で表される構造単位とを含有し、かつ、末端に、(ウ)- $C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ 及び/又は- $CH_2CH(OH)CH_2-SH$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマーであることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項3】請求項1に記載の硬化型組成物において、前記(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に、(エ)- $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)_n$ - (但し、 x は1~5の整数である。)で表される構造単位とを含有しつつ末端に、(オ)- $C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリマーであることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項4】請求項1に記載の硬化型組成物において前記(c) (1) 塗料用レベリング剤及び/又は(2) 塗料用消泡剤が、(3) シリコーン系重合体及び/又は(4) アクリル系重合体及び/又は(5) ビニル系重合体であることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項5】(c) シリコーン系重合体が(6) アルキル・アラルキル変性シリコーン重合体であることを特徴とする請求項4に記載の硬化型組成物。

【請求項6】請求項1に記載の硬化型組成物において、前記(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物中のイソシアネート基と、前記(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー中のチオール基とのモル比(イソシアネート基/チオール基)が0.5~4.0であることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項7】(c) (1) 塗料用レベリング剤及び/又は(2) 塗料用消泡剤が(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、0.01~5重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化型組成物に関し、特に硬化物表面の残存タックをなくした、シーリン

グ材として用いるのに適した硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】1分子中に2個以上のチオール基を含むポリマーは酸化剤と混合すれば容易に硬化し、またチオール基はエポキシ基、イソシアネート基等とも容易に反応して高分子量化することから、シーリング材、塗料、接着剤に広く用いられている。

【0003】このようなチオール基含有ポリマーは例えば米国特許第2466963号に記載されているポリサルファイドポリマーや、本出願人が先に出願した特開平4-363325に記載されるポリサルファイドポリエーテルポリマーが例示される。

【0004】また、特開昭52-125563では前記ポリサルファイドポリマーと、さらに特開平4-366121では前記ポリサルファイドポリエーテルポリマーとイソシアネート化合物で硬化させることにより、発泡が少なく良好な耐候性を有し、白色系の硬化物が容易に得られる、シーリング材に好適な硬化型組成物が提案された。

【0005】しかしながら、これらの硬化型組成物は硬化させた後に、硬化物表面上の残存タックが多いという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、1分子中に2個以上チオール基を含むポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との反応による硬化型組成物において、硬化物表面に残存タックのない建築用シーリング材として有用な硬化型組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、ポリサルファイドポリマー及び/又はポリサルファイドポリエーテルポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とともに、所定量の塗料用レベリング剤及び/又は塗料用消泡剤を有することを特徴とする硬化型組成物は、硬化物表面に残存タックがないことを見い出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明の硬化型組成物は、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 硬化剤として1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(c) (1) 塗料用レベリング剤及び/又は(2) 塗料用消泡剤から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする硬化型組成物、である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】【1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー】：本発明の硬化型組成物における1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーは、エーテル

結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合、ウレタン結合及びエステル結合を含むものであっても良い。

【0011】この様な1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの好ましい例としては、特公昭47-48279号に記載されるポリオキシアルキレンポリオールや米国特許第4,092,293号及び特公昭46-3389号に記載されているポリメルカブタンが挙げられる。また、この他の既知化合物としては、米国特許第3,923,748号に記載のチオール基末端液状ポリマー、米国特許第4,366307号記載の液状チオエーテルの内のチオール基末端のもの等が挙げられる。さらに、特に好ましいものは下記記載のポリサルファイドポリエーテルポリマー及びポリサルファイドポリマーである。

【0012】この様な1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの数平均分子量は通常100~200,000であり好ましくは400~100,000である。

【0013】[ポリサルファイドポリエーテルポリマー]：本発明の第2の硬化型組成物におけるポリサルファイドポリエーテルポリマーは主鎖中に、(ア) -(R₁O)_n-(但し、R₁は炭素数2~4のアルキレン基、nは6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、(イ)-(C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x)-及び-(CH₂CH(OH)CH₂-S_x)-(但し、Xは1~5の整数である。)で示される構造単位とを含有し、かつ末端に、(ウ)-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SH及び/又は-CH₂CH(OH)CH₂-SHで示されるチオール基を有するものである。

【0014】このポリサルファイドポリエーテルポリマー中において、(ア)のポリエーテル部分と(イ)で示される構造単位は、任意の配列で結合していくよい。またその割合は、(ア)の-(R₁O)_n-成分が2~95重量%、(イ)の(C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x)成分が3~70重量%及び(CH₂CH(OH)CH₂-S_x)成分が1~50重量%となるのが好ましい。このポリサルファイドポリエーテルポリマーの数平均分子量は、通常600~200,000であり、好ましくは800~50,000である。

【0015】このようなポリサルファイドポリエーテルポリマーは、例えば特開平4-363325号公報に記載されているような方法により製造することができる。

【0016】[ポリサルファイドポリマー]：本発明の第3の硬化型組成物におけるポリサルファイドポリマーは、主鎖中に(エ)-(C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x)-(但し、xは1~5の整数である。)で表される構造単位とを含有しかつ末端に、(オ)-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SHで表されるチオール基を有するものである。このポリサルファイドポリマーは、室温で流動性を有し、数平均分子量が通常100~200,000であり、好ましくは400~50,000である。

【0017】このようなポリサルファイドポリマーの好

ましい例は米国特許2,466,963号に記載されている。

【0018】[分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物]：本発明における分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物(b)としては、有機ポリイソシアネート化合物及び/又は活性水素含有化合物に有機ポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーが好ましい。

【0019】有機ポリイソシアネート化合物としては、具体的にはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(クルドMDI)、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0020】また活性水素含有化合物としては、水酸基末端ポリエステル、多価ポリアルキレンエーテル、水酸基末端ポリウレタン重合体、アクリル共重合体に水酸基を導入したアクリルポリオール、水酸基末端ポリブタジエン、多価ポリチオエーテル、ポリアセタール、脂肪族ポリオール、及びSH基を2個以上有するアルキレンチオールを包含するアルカン、アルケン及び脂肪族チオール、末端にSH基を有するポリサルファイドポリマー、芳香族、脂肪族及び複素環ジアミン等を包含するシアミン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0021】ウレタンプレポリマーとしては、前述の活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物を、イソシアネート化合物過剰の条件で反応させることにより得られる。

【0022】本発明においては、化合物(b)中のイソシアネート基と、上述した(a)チオール基含有ポリマー中のチオール基とのモル比(イソシアネート基/チオール基)が0.5~4.0となるように配合する。前記モル比が0.5未満では、組成物が十分に高分子量化しないため好ましくなく、一方4.0を越えると硬化物が硬く脆いものとなり、好ましくない。より好ましいモル比は、0.7~3.0である。

【0023】[塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤]：本発明の塗料用レベリング剤及び塗料用消泡剤は、塗料に一般的に添加されるレベリング剤及び消泡剤で良く、アクリル系重合体、ビニル系重合体、シリコーン系重合体および鉱物系等がある。

【0024】中でもシリコーン系塗料用レベリング剤・塗料用消泡剤が好ましく、より好ましくはアルキル・アラルキル変性シリコーン系重合体である。

【0025】塗料用レベリング剤及び/又は塗料用消泡剤が(a)1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、0.01~5重量部含有せしめることが好ましい。

【0026】[その他の配合物]：本発明の硬化型組成物には、さらに経済性、組成物を施工する際の作業性及

び硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、シリカ等の充填材、可塑剤、硬化触媒及び硬化遮延剤として酸性物質を添加することが出来る。

【0027】硬化触媒としては、3級アミン及び有機金属化合物等が用いられる。

【0028】3級アミンとしては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等があり、具体例としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、N, N, N', N", N"-ベンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N", N"-ベンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N, N-ジポリオキシエチレンステアリルアミン、N, N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルビペラジン、N-メチル-N'-(2ジメチルアミノ)-エチルビペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ビペラジン、N-(2ヒドロキシエチル)-モルホリン、ビス-(2ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス-(3ジメチル)-アミノプロビルエーテル等が挙げられる。中でも、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物は、硬化物の残存タックが少なく好ましい。具体例としては、N, N-ジポリオキシエチレンステアリルアミン、N, N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン等が挙げられる。又、ヒンダードアミン型光安定剤も残存タックが少なく好ましい。これら3級アミンは2種以上を用いてよい。

【0029】また、有機金属化合物としては有機錫化合物、有機水銀化合物、有機鉛化合物等があり、具体的にはオクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカブチド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫メルカブチド、ジオクチル錫チオカルボキシレート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸鉛等が挙げられる。中でも、変色等の影響が少ない有機錫化合物が好ましく、より好ましくはジアルキル錫メルカブチド、ジアルキル錫ジカルボン酸塩、ジアルキル錫ビス

(ジカルボン酸モノアルキルエスチル) 塩、ジアルキル*

$$\text{残存タック率 (\%)} = ((d - c) / (b - a)) \times 100 \quad (1) \text{式}$$

【比較例1】比較例として(c)添加剤を添加しない場合について、合成例1のポリマーに可塑剤、充填剤及び

*錫(ジカルボン酸)塩等が挙げられる。

【0030】酸性物質としてはクエン酸、ステアリン酸、2エチルヘキサン酸等の有機酸が好ましい。

【0031】一般に1分子中に2個以上チオール基を有するポリマーを1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物で硬化させることにより、発泡が少なく良好な耐候性を有し、また白色系の硬化物が容易に得られるため、シーリング材に好適な硬化型組成物が得られる。しかしながら、これらの組成物は硬化物表面の残存タックが多いという問題があった。

【0032】本発明では、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とともに、所定量の塗料用レベリング剤及び/又は塗料用消泡剤を添加することにより、硬化物表面の残存タックがなくなる。

【0033】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】【合成例1】プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加して得られる二官能性ポリプロピレングリコール(OH価5.5, 3mg KOH/g)800gと、87.7gのエピクロロヒドリンと、1.0gの塩化第二錫五水塩とを反応容器に仕込み、80~90°Cで3時間攪拌した。さらに、ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名"チオコールLP55")887.7gを加え混合した後、76gの水硫化ソーダ(純度70%)を加え、80°Cで2時間攪拌した。その後、クエン酸の50%水溶液7.1gを加えて、15分間攪拌してから脱水した。さらに、塩を除去し、メルカブタン含量2.0重量%、粘度80ボイズ(25°C)の淡黄色透明なポリマーを得た。

【0035】【実施例1】~【実施例7】

合成例1のポリマーに可塑剤、充填剤及び硬化触媒を第1表の割合で配合して主剤を得た。この主剤390重量部にポリプロピレングリコールにキシレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー(イソシアネート含有量4.2重量%)64重量部と第2表に示す種類及び量の添加剤(c)を混合した。得られた混合物を内径30mm深さ5mmの容器に流し込み、重量を測定(重量ag)し、ただちに露出表面に30~50メッシュのケイ砂を振りかけた。この面を下に向け未付着の過剰のケイ砂を落としき重量を測定(重量bg)した。また、上記同様に混合物を容器に流し、20°C60%で5日養生し硬化させ、ケイ砂付着前の重量(重量cg)と付着後の重量(重量dg)を測定し(1)式により残存タック率(%)を算出した。結果を第3表に示す。

【0036】

硬化触媒を第1表の割合で配合して主剤を得、実施例1 *【0037】
～5と同様の試験を行った。この結果を第3表に示す。*【表1】

第1表 主剤の配合

合成例1のポリマー	100重量部
可塑剤(ジヘプチルフルタレート)	55.58重量部
充填材(炭酸カルシウム)	234-x重量部
硬化触媒(N,N-ボリオキシエチレンステアリルアミン) (ジーノーブチルチジマレート)	0.01重量部 0.4重量部
塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤	x重量部

【0038】

※※【表2】

第2表 (c) 塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤の種類及び添加量

(c) 塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤の種類		添加重量部
実施例1	アルキル・アラルキル変性シリコーン系重合体	0.1
	(商品名: ST86PA 東レダウコーニングシリコーン(株))	
実施例2	同上	0.2
実施例3	同上	0.3
実施例4	同上	1.0
実施例5	アクリル系重合体	1
	(商品名: ディスパロンL1-985-50 楠本化成(株))	
実施例6	変性シリコーン混合ビニル系重合物	1
	(商品名: ディスパロンLC915 楠本化成(株))	
実施例7	変性シリコーン系重合物	1
	(商品名: ディスパロン1761 楠本化成(株))	

【0039】

【表3】

第3表

残存タック率(%)

実施例1	10	
実施例2	6	
実施例3	4	
実施例4	8	
実施例5	36	
実施例6	55	40
実施例7	47	
比較例1	70	

30 【0040】

【発明の効果】以上詳述したように本発明では、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とともに、所定量の塗料用レベリング剤及び/又は塗料用消泡剤を添加することにより、硬化物表面の残存タックがなくなる。このような硬化型組成物は、シーリング材、接着剤等に使用するのに好適である。

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The polymer which has two or more thiol groups in 1 molecule, the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in 1 molecule as (b) curing agents, and the hardening setup-of-tooling product characterized by consisting of at least one sort chosen from the leveling agent for (c)(1) coatings, and/or the defoaming agent for (2) coatings.

[Claim 2] In a hardening setup-of-tooling product according to claim 1, the polymer which has two or more thiol groups in the 1 molecule (aforementioned [a]) It is (**) in a principal chain. - (R1 O) n - (however, R1 shows the alkylene group of carbon numbers 2-4, and n shows the integer of 6-200.) the polyether part with which it is expressed, and (**) -(C2 H4 OCH2 OC2 H4-SX)- and -(CH2 CH(OH) CH2-SX)- (however, x is the integer of 1-5.) The structural unit expressed is contained. At and the end (**) -- the hardening setup-of-tooling product characterized by being the polysulfide polyether polymer which has the thiol group expressed with -C2 H4 OCH2 OC2 H4-SH and/or -CH2 CH(OH) CH2-SH.

[Claim 3] In a hardening setup-of-tooling product according to claim 1, the polymer which has two or more thiol groups in the 1 molecule (aforementioned [a]) In a principal chain, it is (**) -(C2 H4 OCH2 OC2 H4-Sx)- (however, x is the integer of 1-5.) The hardening setup-of-tooling product characterized by being the polysulfide polymer which has the thiol group which contains the structural unit expressed and is expressed with an end by (e)-C2 H4 OCH2 OC2 H4-SH.

[Claim 4] The hardening setup-of-tooling product with which the leveling agent for (1) coatings (aforementioned [c]) and/or the defoaming agent for (2) coatings are characterized by being (3) silicone system polymer, (4) acrylic polymer, and/or (5) vinyl system polymer in a hardening setup-of-tooling product according to claim 1.

[Claim 5] (c) The hardening setup-of-tooling product according to claim 4 characterized by a silicone system polymer being (6) alkyl aralkyl denaturation silicone polymer.

[Claim 6] The hardening setup-of-tooling product characterized by the mole ratios (an isocyanate radical / thiol group) of the isocyanate radical in the compound which has two or more isocyanate radicals in the 1 molecule (aforementioned [b]), and the thiol group in the polymer which has two or more thiol groups in the 1 molecule (aforementioned [a]) being 0.5-4.0 in a hardening setup-of-tooling product according to claim 1.

[Claim 7] (c) Hardening setup-of-tooling product according to claim 1 characterized by the leveling agent for (1) coatings and/or the defoaming agent for (2) coatings carrying out 0.01-5 weight section content to the polymer 100 weight section which has two or more thiol groups into (a)1 molecule.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the hardening setup-of-tooling product suitable for using about a hardening setup-of-tooling product as a sealing material which lost the residual tuck on the front face of a hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer which contains two or more thiol groups in 1 molecule will be easily hardened, if it mixes with an oxidizing agent, and since it reacts easily with an epoxy group, an isocyanate radical, etc. and macromolecule quantification is carried out, the thiol group is widely used for a sealing material, a coating, and adhesives.

[0003] The polysulfide polymer such a thiol group content polymer is indicated to be by U.S. Pat. No. 2466963, and the polysulfide polyether polymer indicated by JP,4-363325,A for which these people applied previously are illustrated.

[0004] moreover -- JP,52-125563,A -- said poly SAFA -- the id -- further, by JP,4-366121,A, by making it harden with said polysulfide polyether polymer and isocyanate compound, foaming has little good weatherability and the suitable hardening setup-of-tooling product for a sealing material with which the hardened material of a white system is obtained easily was proposed as the polymer.

[0005] However, after stiffening these hardening setup-of-tooling products, they had the trouble that there were many residual tucks on a hardened material front face.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention offers a hardening setup-of-tooling product useful as a structural sealing material which does not have a residual tuck in a hardened material front face in the hardening setup-of-tooling product by the reaction of the polymer which contains a two or more piece thiol group in 1 molecule, and the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in 1 molecule.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned object, wholeheartedly, as a result of research, the hardening setup-of-tooling product characterized by this invention persons having the leveling agent for coatings and/or the defoaming agent for coatings of the specified quantity with a polysulfide polymer and/or a polysulfide polyether polymer, and the compound that has two or more isocyanate radicals in 1 molecule found out that there was no residual tuck in a hardened material front face, and hit on an idea of it to this invention.

[0008] namely, the hardening setup-of-tooling product characterized by the hardening setup-of-tooling product of this invention consisting of at least one sort chosen from the polymer which has two or more thiol groups in (a)1 molecule, the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in 1 molecule as (b) curing agents, and the leveling agent for (c)(1) coatings and/or the defoaming agent for (2) coatings -- it comes out.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0010] [1 Polymer which has two or more thiol groups in a molecule]: The polymer which has two or more thiol groups in 1 molecule in the hardening setup-of-tooling product of this invention may include ether linkage, thioether association, a disulfide bond, a urethane bond, and an ester bond.

[0011] The poly mercaptan indicated by the polyoxyalkylene polyol, U.S. Pat. No. 4,092,293, and JP,46-3389,B which are indicated by JP,47-48279,B as a desirable example of the polymer which has two or more thiol groups in such 1 molecule is mentioned. Moreover, as other known compounds, the thing of the thiol group end liquefied polymer of a publication, United States patent 4th, and the thiol group end of the liquefied thioethers given in No. 366307 etc. is mentioned to U.S. Pat. No. 3,923,748. Furthermore, especially a desirable thing is the polysulfide polyether polymer and polysulfide polymer of the following publication.

[0012] The number average molecular weight of the polymer which has two or more thiol groups in such 1 molecule is usually 100-200,000, and is 400-100,000 preferably.

[0013] The polysulfide polyether polymer in the 2nd hardening setup-of-tooling product of this invention [Polysulfide polyether polymer] : in a principal chain (**) -- -(R1O) n- (however, R1 shows the alkylene group of carbon numbers 2-4, and n shows the integer of 6-200) the polyether part with which it is expressed, and (**) -(C2H4OCH2OC2H4-SX-) and -(CH2CH(OH) CH2-SX)- (however, X is the integer of 1-5.) The structural unit shown is contained and it is (**) to an end. - C2H4OCH2OC2H4-SH And/or, it has the thiol group shown by -CH2CH(OH) CH2-SH.

[0014] The structural unit shown by the polyether part of (a) and (b) in this polysulfide polyether polymer may be combined in the array of arbitration. Moreover, the rate is (**) . - (R1O) It is n. - It is desirable that 3 - 70 % of the weight and (CH2CH(OH) CH2-SX) a component become [a component / the component (C2H4OCH2OC2H4-SX) of (**)] 1 - 50 % of the weight two to 95% of the weight. The number average molecular weight of this polysulfide polyether polymer is usually 600-200,000, and is 800-50,000 preferably.

[0015] Such a polysulfide polyether polymer can be manufactured by approach which is indicated by JP,4-363325,A.

[0016] [polysulfide polymer]: -- the polysulfide polymer in the 3rd hardening setup-of-tooling product of this invention -- the inside of a principal chain -- (**) -- it has the thiol group which contains the structural unit expressed with -(C2 H4 OCH2 OC2 H4-Sx)- (however, x is the integer of 1-5.), and is expressed with an end by (e)-C2 H4 OCH2 OC2 H4-SH. This polysulfide polymer has a fluidity at a room temperature, and number average molecular weight is usually 100-200,000, and it is 400-50,000 preferably.

[0017] The desirable example of such a polysulfide polymer is indicated by U.S. Pat. No. 2 .466.963 No.

[0018] [The poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in a molecule]: The urethane prepolymer which the organic poly isocyanate compound is made to react to the organic poly isocyanate compound and/or an active hydrogen content compound, and is obtained as a compound (b) which contains two or more isocyanate radicals in the molecule in this invention is desirable.

[0019] As an organic poly isocyanate compound, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, polymethylene polyphenyl isocyanate (KURUDO MDI), xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, etc. are specifically mentioned.

[0020] Moreover, SHIAMIN which includes the polysulfide polymer and aromatic series which have a sulphydryl group, aliphatic series, heterocycle diamine, etc., and such mixture are mentioned to the alkane which includes the acrylic polyol which introduced the hydroxyl group into hydroxyl-group end polyester, the multiple-valued polyalkylene ether, the hydroxyl-group end polyurethane polymer, and the acrylic copolymer, hydroxyl-group end polybutadiene, a multiple-valued poly thioether, polyacetal, aliphatic series polyol, and the alkylene thiol that has two or more sulphydryl groups as an active hydrogen content compound, an alkene and an aliphatic series thiol, and an end.

[0021] As an urethane prepolymer, it is obtained by making the above-mentioned active hydrogen content compound and the organic poly isocyanate compound react on the conditions that an isocyanate compound is superfluous.

[0022] In this invention, it blends so that the mole ratio (an isocyanate radical / thiol group) of the isocyanate radical in a compound (b) and the thiol group in (a) thiol group content polymer mentioned above may be set to 0.5-4.0. Preferably, in order that a constituent may not fully carry out macromolecule quantification, if said mole ratio exceeds 4.0 on the other hand, a hardened material becomes a hard weak thing and it is not desirable at less than 0.5. More desirable mole ratios are 0.7-

3.0.

[0023] [The leveling agent for coatings, the defoaming agent for coatings]: The leveling agent for coatings and the defoaming agent for coatings of this invention are good at the leveling agent and defoaming agent which are generally added in coatings, and have an acrylic polymer, a vinyl system polymer, a silicone system polymer, a mineral system, etc.

[0024] Especially, the leveling agent and the defoaming agent for coatings for silicone system coatings are desirable, and is an alkyl aralkyl denaturation silicone system polymer more preferably.

[0025] It is desirable that the leveling agent for coatings and/or the defoaming agent for coatings carry out 0.01-5 weight section content to the polymer 100 weight section which has two or more thiol groups into (a)1 molecule.

[0026] [Other compounds]: To the hardening setup-of-tooling product of this invention, the acid can be added as fillers, such as a calcium carbonate, talc, clay, titanium oxide, and a silica, a plasticizer, a curing catalyst, and a concrete retarder in order to improve the workability at the time of constructing profitability and a constituent further, and the physical properties after hardening.

[0027] Tertiary amine, an organometallic compound, etc. are used as a curing catalyst.

[0028] As tertiary amine, there are amines monoamines, diamines, triamine, polyamine, annular amines, and alcoholic, ether amines, etc. as an example Triethylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, N, N, N', the N'- tetramethyl propane -1, 3-diamine, N and N, N', N'-tetramethyl hexane -1, 6-diamine, N -- N -- N -- ' -- N -- " -- N -- " - pentamethyl diethylenetriamine -- N -- N -- N -- ' -- N -- " -- N -- " - pentamethyldipropylene triamine -- Tetramethyl guanidine, N, and N-dipolyoxy ethylene stearyl amine, N and N-dipolyoxy ethylene beef tallow alkylamine, triethylenediamine, An N and N'-dimethyl piperazine, N-methyl - N' -(2 dimethylamino)- Ethyl piperazine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, N -(N', N'- dimethylaminoethyl)- Morpholine, 1, 2-dimethyl imidazole, dimethylamino ethanol, dimethylamino ethoxy ethanol, N, N, and N'-trimethylaminoethyl ethanolamine, N-methyl - N' -(2 hydroxyethyl)- Piperazine, N -(2 hydroxyethyl)- A morpholine, the screw-(2 dimethylaminoethyl) ether, ethylene glycol screw -(3 dimethyl)- The aminopropyl ether etc. is mentioned. Especially, N and N-dipolyoxy ethylene alkylamine system compound has the desirable residual tuck of a hardened material few. As an example, N and N-dipolyoxy ethylene stearyl amine, N, and N-dipolyoxy ethylene beef tallow alkylamine etc. is mentioned. Moreover, hindered amine mold light stabilizer also has a desirable residual tuck few. These tertiary amine may use two or more sorts.

[0029] Moreover, as an organometallic compound, there are an organic tin compound, organomercury compounds, organic lead compounds, etc., and tin octylate, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin mercaptide, dibutyl tin thiocarboxylate, dibutyl tin dimaleate, dioctyl tin mercaptide, dioctyl tin thiocarboxylate, phenyl mercury propionate, lead octenate, etc. are specifically mentioned. Especially, an organic tin compound with little effect of discoloration etc. is desirable, and dialkyl tin mercaptide, a dialkyl tin dicarboxylic acid salt, a dialkyl tin screw (dicarboxylic acid monoalkyl ester) salt, a dialkyl tin (dicarboxylic acid) salt, etc. are mentioned more preferably.

[0030] As acid, organic acids, such as a citric acid, stearin acid, and 2 ethylhexanoic acid, are desirable.

[0031] Since foaming has little good weatherability and the hardened material of a white system is easily obtained by stiffening the polymer which generally has a two or more piece thiol group in 1 molecule with the compound which contains two or more isocyanate radicals in 1 molecule, the suitable hardening setup-of-tooling product for a sealing material is obtained. However, these constituents had the problem that there were many residual tucks on the front face of a hardened material.

[0032] In this invention, the residual tuck on the front face of a hardened material is lost by adding the leveling agent for coatings and/or the defoaming agent for coatings of the specified quantity with the polymer which has two or more thiol groups in 1 molecule, and the compound which has two or more isocyanate radicals in 1 molecule.

[0033]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

[0034] A bifunctional polypropylene glycols [800g and 87.7g] (OH ** 55.3 mgKOH/g) which add propylene oxide to the [synthetic example 1] propylene glycol, and are obtained epichlorohydrin, and stannic chloride 5 1.0g monohydrate were taught to the reaction container, and it stirred at 80-90 degrees C for 3 hours. Furthermore, after adding polysulfide polymer (product [made from Toray Industries Thiokol], and trade name" thiokol LP55") 887.7g and mixing, the 76g sodium hydro sulfide (70% of purity) was added, and it stirred at 80 degrees C for 2 hours. Then, 7.1g of 50% water solutions of a citric acid was added, and after stirring for 15 minutes, it dehydrated. furthermore, a salt -- removing -- 2.0 % of the weight of mercaptan contents, and light yellow with a viscosity of 80poise (25 degrees C) -- the transparent polymer was obtained.

[0035] [Example 1] - [an example 7]

The plasticizer, the bulking agent, and the curing catalyst were blended with the polymer of the synthetic example 1 at a rate of the 1st table, and base resin was obtained. The additive (c) of the class shown with the urethane prepolymer (4.2 % of the weight of isocyanate contents) 64 weight section which added xylenediisocyanate in this base resin 390 weight section at the polypropylene glycol, and was obtained in the 2nd table, and an amount was mixed. The obtained mixture was slushed into the with a bore depth [5mm depth of 30mm] container, weight was measured (weight ag), and the silica sand of 30-50 meshes was immediately sprinkled over the exposure front face. This field was turned downward, and superfluous non-adhered silica sand was dropped, it came, and weight was measured (weight bg). Moreover, will recuperate oneself in a container for five days, it was made to harden mixture at a sink and 20-degree-C60% like the above, the weight before silica sand adhesion (weight cg) and the weight after adhesion (weight dg) were measured, and the rate of a residual tuck (%) was computed by (1) type. A result is shown in the 3rd table.

[0036]

Rate (%) of residual tuck = $((d-c)/(b-a)) \times 100$ About the case where the (c) additive is not added as an example of (1) type [example 1 of comparison] comparison, the plasticizer, the bulking agent, and the curing catalyst were blended with the polymer of the synthetic example 1 at a rate of the 1st table, base resin was obtained, and the same trial as examples 1-5 was performed. This result is shown in the 3rd table.

[0037]

[A table 1]

第1表 主剤の配合

合成例 1 のポリマー	1 0 0 重量部
可塑剤 (ジヘプチルフタレート)	5 5. 5 9 重量部
充填材 (炭酸カルシウム)	2 3 4 - x 重量部
硬化触媒 (N, N-ポリオキシエチレンステアリルアミン) (ジ- n-ブチルチジマレート)	0. 0 1 重量部 0. 4 重量部
塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤	x 重量部

[0038]

[A table 2]

第2表 (c) 塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤の種類及び添加量

(c) 塗料用レベリング剤、塗料用消泡剤の種類		添加量部
実施例 1	アルキル・アラルキル変性シリコーン系重合体	0.1
	(商品名: ST 86 PA 東レダウコーニングシリコーン(株))	
実施例 2	同上	0.2
実施例 3	同上	0.3
実施例 4	同上	0.4
実施例 5	アクリル系重合体	1
	(商品名: ディスパロン L 1985-50 楠本化成(株))	
実施例 6	変性シリコーン混合ビニル系重合物	1
	(商品名: ディスパロン LC 915 楠本化成(株))	
実施例 7	変性シリコーン系重合物	1
	(商品名: ディスパロン 1781 楠本化成(株))	

[0039]

[A table 3]

第3表

残存タック率(%)

実施例 1	10
実施例 2	6
実施例 3	4
実施例 4	8
実施例 5	36
実施例 6	55
実施例 7	47
比較例 1	70

[0040]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, in this invention, the residual tuck on the front face of a hardened material is lost by adding the leveling agent for coatings and/or the defoaming agent for coatings of the specified quantity with the polymer which has two or more thiol groups in 1 molecule, and the compound which has two or more isocyanate radicals in 1 molecule. Such a hardening setup-of-tooling product is suitable to use it for a sealing material, adhesives, etc.

[Translation done.]